植物分类学报 25 (4): 294--298 (1987)
Acta Phytotaxonomica Sinica

中国木贼科植物化学分类学的研究

于荣敏 周荣汉* 李铣
(沈阳药学院，沈阳)

摘要 通过研究，确定山奈酚-3，7-双葡萄糖甙和山奈酚为木贼科的特征性成分；山奈酚-3-双葡萄糖甙为木贼属的特征性成分；槲皮素为问荆属的特征性成分。此外，还分离、鉴定了山奈酚-3-双葡萄糖-7-葡萄糖甙、异槲皮甙和琥珀酸等化合物。其中，山奈酚-3-双葡萄糖和琥珀酸系首次从中药木贼中分得。

关键词 木贼科；木贼属；问荆属；山奈酚-3,7-双葡萄糖甙；山奈酚；山奈酚-3-双葡萄糖甙；槲皮素；琥珀酸

木贼科 (Equisetaceae) 植物，世界约 30 种，除南太平洋一些地区外，各地均有分布。但主要在北半球，只有少数在热带和亚热带。我国十余种，大部分供药用。

该科由 Richard 和 Mirbel 始建于十九世纪初，尔后，许多学者对其进行了卓有成效的研究。但对于科下等级的划分，不同的学者持有不同的见解。Milde(1865)，Börner (1912) 等把木贼科分为两属，即：*Equisetum* Linn. 和 *Hippochaete* Milde；而 Hauke[6] 则将其分为两个亚属，即：Subg. *Equisetum* 和 Subg. *Hippochaete*。在国内，"中国蕨类植物科属的系统排列和历史来源"[5]一文和《西藏植物志》(1983)将其分为两属，而《中国植物志》和《东北草本植物志》[1]等均将其作为单属科来处理。

在化学研究上，国外虽有不少报道[4]，但国内对于木贼科植物化学成分的研究尚未见报道，更缺乏利用化学成分全面分析该科各属及各种间亲缘关系的研究。我们从木贼和问荆中分离鉴定了 7 个化合物。初步选定了它们的特征性成分。

一、实验部分

(一) 实验材料

本实验所用材料采自辽宁省、吉林省、黑龙江省、内蒙古自治区、四川省，贵州省等地，包括中国木贼科 2 属 11 种植物，它们是：1. 问荆 *Equisetum arvense* L.，2. 散生问荆 *E. diffusum* D. Don，3. 水生问荆 *E. fluviatile* L.，4. 犬问荆 *E. palustre* L.，5. 草问荆 *E. pratense* Ehrh.，6. 林问荆 *E. silvaticum* L.，7. 笔管草 *Hippochaete debile* (Roxb) Ching，8. 木贼 *H. hiemale*(L.) Börner，9. 节节草 *H. ramosissimum* (Desf.) Börner 10. 矮木贼 *H. scirpoides*(Michx) Börner，11. 兴安木贼 *H. variegatum* (Schleid) Börner。

(二) 黄酮类化合物的提取分离

本文承中国科学院植物研究所秦仁昌教授复核植物标本学名；沈阳药学院江泽荣副教授对本研究提供宝贵意见，特此致谢。

* 通讯地址：南京中药学院。

1. 木贼总黄酮的提取分离　取木贼的干燥原植物 2500 g 置 10000 ml 的圆底烧瓶中，加入工业乙醇 6000ml 回流提取 2 小时，共 3 次。浓缩提取液至小体积，以石油醚脱脂。减压浓缩石油醚脱脂后的溶液，得浸膏状物质(含木贼总黄酮)。然后，经聚酰胺柱层析(CH_3OH:H_2O，0: 100，2500ml；20:100，3500ml；30:100，2500ml)，Sephadex-LH_{20} 柱层析 (CH_3OH:H_2O，50:100，500ml； 100:0，500ml)，分离得到晶 I，晶 II 和晶 III。

2. 问荆总黄酮的提取分离　取问荆的干燥原植物 2500g，按上述方法提取，得浸膏状物。然后，用聚酰胺柱层析 (CH_3OH:H_2O，0:100，3000ml；20:100，2500ml；30:100，3000ml) 和 Sephadex-LH_{20} 柱层析(甲醇洗脱)，分离得到晶 IV 和晶 V。

3. 木贼黄酮甙元的提取分离　取木贼粗粉 2000g，用 15% H_2SO_4 和工业乙醇回流提取。浓缩提取液后以工业氯仿萃取，得到木贼黄酮甙元。经硅胶柱层析($CHCl_3$:MeOH，20:0，2000ml；20:1，2500ml；20:3，2000ml) 和 GF_{254} 制备性薄层层析，得晶 VI、晶 VII、晶 VIII 和晶 IX。

4. 问荆黄酮甙元的提取分离　同上法得到含问荆黄酮甙元的浸膏状物。将其浸膏状物 10g 与聚酰胺粉拌均匀(1:2.5)，通过聚酰胺柱(1:20)，依次用水、50% 乙醇和 95% 乙醇洗脱。将 95% 乙醇洗脱部分浓缩至干，得黄色固体，经 PC 鉴定，有两个黄色斑点，且 R_f 值与山奈酚、槲皮素的标准品一致。取上述固体，以乙醚溶解，再用 1.6% 硼砂水溶液处理，得晶 X。硼砂水提取过的乙醚溶液，用水洗至中性，以无水 Na_2SO_4 脱水，蒸去乙醚，得黄色固体，甲醇重结晶，得晶 XI。

（三）结构鉴定　图 1

1. 晶 IV (木贼科特征性成分)的鉴定　晶 IV 为浅黄色结晶，m. p. 221—222℃；三氯化铁反应：紫色；盐酸-镁粉反应：紫红色；Molish 反应：阳性；氯氧化锆-枸橼酸反应显示有 C_5—OH，但无 C_3—OH；UV(λmax,nm)：MeOH266 347；NaOMe 267，350，396；$AlCl_3$ = $AlCl_3$/HCl 269，296，347，390；NaOAc 264，346；NaOAc/H_3BO_3 268，353。IR 显示有羟基(3400cm^{-1})，γ-吡酮(1660cm^{-1})，苯环 (1608，1496cm^{-1})。^{1}HNMR ($DMSO_{d6}$，TMS 内标)，δ(ppm)：5.0(C_7-1″-H 组峰)；5.5(C_3-1″-H)；6.5(d, J = 2.5 Hz，C_6-H)；6.7(d，J = 2.5Hz，C_8-H)；6.9(d，J = 8.5Hz，H-3′，5′)；8.0(d，J = 8.5Hz，H-2′，6′)；10.17(s，4′-OH)；12.6(s，5-OH)。将晶 IV 进行酸水解，检出葡萄糖和山奈酚。综上所述，可将晶 IV 鉴定为山奈酚-3，7-双葡萄糖甙 (kaempferol-3，7-diglucoside)。

2. 晶 VI (木贼科特征性成分) 化学结构的鉴定　晶 VI 为黄色砂粒状结晶；m. p. 276—278℃；三氯化铁反应：污绿色；盐酸-镁粉反应：红色；氯氧化锆-枸橼酸反应：示有 C_5—OH，C_3—OH；UV(λmax，nm)：MeOH 268，322，364；NaOMe 276，312，416；$AlCl_3$ = $AlCl_3$/HCl 274.7，310，402.9；NaOAc 264，370；NaOAc/H_3BO_3 267，365；IR 提示有羟基 (3440cm^{-1})，γ-吡喃酮 (1650cm^{-1}) 苯环(1600，1570，1500cm^{-1}。经查 m. p. IR，UV 及聚酰胺薄层行为，与文献[1]一致，故确定晶 VI 为山奈酚 (kaempferol)。

3. 晶 I (木贼属特征性成分)的鉴定　晶 I 为淡黄色针晶，m. p. 192—194℃(含水

乙醇);三氯化铁反应: 褐色;盐酸-镁粉反应: 紫红色; Molish 反应: 阳性;氯氧化锆-枸橼酸反应: 示有 C_5—OH, 无 C_3—OH; UV(λmax, nm): MeOH 265, 347; NaOMe 274, 324, 395; NaOAc 266, 356; $AlCl_3$ = $AlCl_3$/HCl 274, 302, 350, 397; NaOAc/H_3BO_3 268, 353。 IR 提示有羟基 (3400cm^{-1}), γ-吡喃酮 (1650cm^{-1}), 苯环 (1612, 1580, 1503cm^{-1}); ^{1}HNMA(DMSOd_6, TMS 内标), δ: (ppm) 4.48—4.60 (C_3-1‴-H); 5.50—5.66 (C_3-葡萄糖-1″-H); 6.15(d, J = 2.5Hz, C_6-H); 6.4(d, J = 2.5Hz, C_8-H); 6.8—6.95(d, J = 8.5Hz, H-3′, 5′); 7.95—8.1(d, J = 8.5Hz, H-2′, 6′); 10.16(s, 4′-OH); 10.82(s. 7-OH)。FD-MS 测得分子量为 612(M^+)。同上法水解,检出葡萄糖和山奈酚。因此,晶 I 的结构确证为山奈酚-3-双葡萄糖甙 (kaempferol-3-diglucoside)。

4. 晶 X (问荆属特征性成分)的鉴定 晶 X 为黄色结晶, m. p. 315—317℃(甲醇);三氯化铁反应:紫褐色;盐酸-镁粉反应: 棕色;氯氧化锆-枸橼酸反应:示有 C_5—, C_3—羟基; UV(λmax, nm): MeOH 255, 300, 369.9; NaOMe 244, 330; $AlCl_3$ 270.7, 330, 453.4; NaOAc 254.7, 287.4, 375; $AlCl_3$/HCl 265, 360, 427; NaOAc/$H_3BO_3$259, 303, 385。IR 提示有羟基 (3400cm^{-1}), γ-吡喃酮 (1660cm^{-1}), 苯环 (1610, 1560, 1520cm^{-1})。m. p., UV, IR 与文献值[4]一致,故确定晶 X 为槲皮素 (quercetin)。

5. 晶 III 化学结构的鉴定 晶 III 为黄色结晶, m. p. 219—222℃;三氯化铁反应:棕褐色;盐酸-镁粉反应: 紫红色; Molish 反应: 阳性;氯氧化锆-枸橼酸反应: 示有 C_5—OH, 无 C_3—OH; UV(λmax, nm): MeOH 267, 320, 349; NaOMe 273, 302, 350, 401; NaOAc 266, 291, 318, 351; $AlCl_3$ = $AlCl_3$/HCl 273, 300, 346, 394; NaOAc/H_3BO_3 266, 291, 351; IR 提示有羟基 (3400cm^{-1}), γ-吡酮 (1655cm^{-1}), 苯环 (1600 cm^{-1}, 1490cm^{-1}); ^{1}HNMR(DMSOd_6, TMS 内标) δ(ppm):4.6—4.7(C_3-1‴-H);5.02—5.1(C_7-1″-H); 5.6—5.7(C_3-1″-H); 6.5(d, J = 2.5Hz, C_6-H); 6.8(d, J = 2.5Hz, C_8—H); 7.0(d, J = 8.5Hz, H-3′, 5′); 8.1(d, J = 8.5Hz, H-2′, 6′); 10.68(s, 4′-OH); 13.18(s, 5-OH)。同上法进行酸水解,得到葡萄糖和山奈酚。

为了确定糖的数目及其联结情况,进行了部分水解: 取晶 III 50mg, 以 8% 甲酸 7ml 溶解,在 92℃ 的恒温水浴上水解 80 分钟,减压浓缩至干。然后,以此作为样品,进行聚酰胺柱层析(50:1),以 20% 甲醇洗脱时, 可得到一结晶 m. p. 221—222℃, FD-MS 表明 M^+ = 612, 该结晶与标准品山奈酚-3, 7-双葡萄糖甙在聚酰胺薄膜上层析比较,R_f 值完全一致;同时,以 PC 检查部分水解的中间产物,可检出葡萄糖。至此, 可以确证晶 III 为山奈酚-3-双葡萄糖-7-葡萄糖甙[7] (kaempferol-3-diglucoside-7-glucoside)。

6. 晶 V 化学结构的鉴定 晶 V 为黄色结晶, m. p. 240—242℃ (含水乙醇);三氯化铁反应: 棕红色;盐酸-镁粉反应: 红色; Molish 反应: 阳性;氯氧化锆-枸橼酸反应: 示有 C_5—OH, 无 C_3—OH; UV(λmax, nm): MeOH 253, 302, 354; NaOMe 270, 323, 405; NaOAc 260, 372; $AlCl_3$ 272, 293, 319, 340, 424; $AlCl_3$/HCl 267, 293, 360, 393; NaOAc/H_3BO_3 258, 372。IR 示有羟基 (3410cm^{-1}), γ-吡酮 (1660cm^{-1}), 苯环 (1608, 1505cm^{-1})。^{1}HNMR(DMSO$_{d6}$, TMS 内标) δ:5.3—5.5(C_3-1″-H); 6.18—6.21 (d, J = 2.5Hz, C_6—H); 6.36—6.4(d, J = 2.5Hz, C_8—H); 6.76—6.91($C_{5'}$—H); 7.49—7.6($C_{6'}$—H); 7.92—8.07($C_{2'}$—H)。同上法水解,得到槲皮素和葡萄糖。m. p., IR, UV,

Fig. I (I) kaempferol-3-diglucoside R_1 = glu-glu; $R_2 = R_3$ = H (III) kaempferol-3-diglucoside-7-glucoside R_1 = glu-glu; R_2 = glu; R_3 = H (IV) kaempferol-3,7-diglucoside R_1 = glu; R_2 = glu; R_3 = H (V) quercetin-3-glucoside R_1 = glu; R_2 = H; R_3 = OH (VI) kaempferol $R_1 = R_2 = R_3$ = H (X) quercetin $R_1 = R_2$ = H; R_3 = OH

NMR 与文献[8]一致，因此，晶 V 为槲皮素-3-葡萄糖甙 (quercetin-3-glucoside)。

7. 晶 VII 化学结构的鉴定　晶 VII 为白色棱柱状结晶，m.p. 184—185℃(水)，pH 试纸检查酸性；溴酚蓝溶液反应阳性；UV(250—500nm) 无吸收；IR(cm^{-1}) 示有羧酸中的羟基吸收(3400—2400)，羰基(1700)，$—CH_2—CH_2—$(1424)，C—O 伸缩振动 (1205)，形成氢键的 O—H 面外弯曲振动(930)。m. p.，IR 与标准品一致，混熔点不降，故确定晶 VII 为丁二酸 (succinic acid)。

二、讨　论

通过对木贼科 11 种植物的黄酮类成分的化学研究(图 2，图 3)表明：晶 IV (山奈酚-3，7-双葡萄糖)和晶 VI (山奈酚)为本科 11 种植物的共有成分(特征性成分)；晶 I (山奈酚-3-双葡萄糖甙)除 *H. scirpoides* 外，木贼属均含之，故可将其作为木贼属的特征性成分；晶 X (槲皮素)为问荆属 6 种植物所共有，故可将其作为问荆属的特征性成分。从而为木贼科的分类提供了新的化学证据。

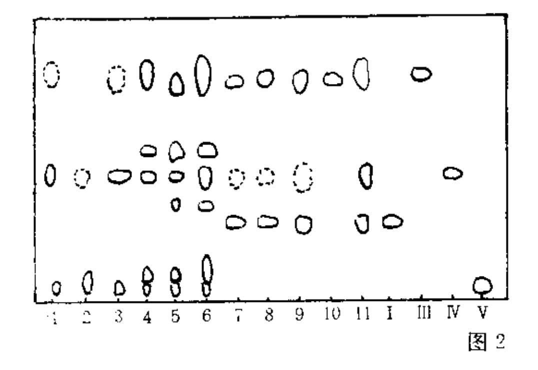


图 2　中国木贼科 11 种植物薄层层析图

Fig. 2 Thin layer chromatogram of the eleven plants of the family Equisetaceae in China

1—11 参见实验材料 cf. experimental materials

I. III—V 参见图 1 cf. Fig. 1

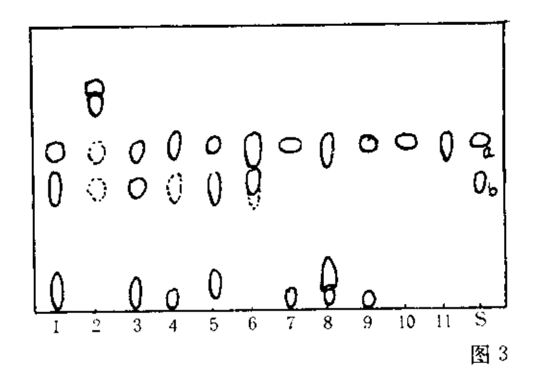


图 3　中国木贼科 11 种植物酸水解液的薄层层析图

Fig. 3 Thin layer chromatogram of hydrolyzates of the eleven plants of the family Equisetaceae in China

1—11 参见实验材料 cf. experimental materials

S. 对照品 reference samples. a. 山奈酚 kaempferol b. 槲皮素 quercetin

参 考 文 献

[1] 中国科学院林业土壤研究所，1958：东北草本植物志，13—18，科学出版社。
[2] 中国科学院上海药物研究所，1981：黄酮体化合物鉴定手册，108，科学出版社。
[3] 河北省保定地区猫眼草协作组，1974：猫眼草有效成份的研究，中草药通讯 (3)：6。
[4] 周荣汉、于荣敏，1985：木贼科植物化学成分的研究概况，中药通报 **10**(3)：3—7。
[5] 秦仁昌，1978：中国蕨类植物科属的系统排列和历史来源，植物分类学报 **16**(3)：1—19。
[6] Hauke, R. L., 1961: A resume of the taxonomic reorganization of Equisetum, Subgenus Hippochaete. *Amer. Fern Jour.* **51**: 131—137.
[7] Salen, N. A. M., 1972: Flavonoids of Equisetum Species, *Phytochem.* **11**: 1095—1099.
[8] Saner, A., et al., 1966: Beitrag Zur Kenntnis der Inhaltsstoffe von Arnica montana L., *Pharm. Acta Helv.* 41(7): 431—445.

CHEMOTAXONOMIC STUDIES ON EQUISETACEOUS PLANTS IN CHINA

YU RONG-MIN ZHOU RONG-HAN LI XIAN
(Shenyang College of Pharmacy, Shenyang)

Abstract The present paper deals mainly with the chemical contents of the family Equisetaceae in China. The taxonomic value of the flavonol in this family is discussed.

The results of chemical investigation show that kaempferol-3,7-diglucoside and kaempferol are the characteristic components of the family; kaempferol-3-diglucoside is characteristic of the genus *Hippochaete* and quercetin is characteristic of the genus *Equisetum*.

Described in this paper are isolation of 11 compounds and identification of 7 compounds in this experiment, among which kaempferol-3-diglucoside and succinic acid are isolated from *Hippochaete hiemale* for the first time.

Key words Equisetaceae; *Equisetum; Hippochaete;* kaempferol-3,7-diglucoside; kaempferol; kaempferol-3-diglucoside; quercetin; succinic acid